PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : A61K 7/06

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 99/25311**

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. Mai 1999 (27.05.99)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/07027

(22) Internationales Anmeldedatum: 4. November 1998 (04.11.98)

(30) Prioritätsdaten:
197 50 520.1 14. November 1997 (14.11.97) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D–67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: SCHEHLMANN, Volker [DE/DE]; Feuerbachstrasse 8a, D–67354 Römerberg (DE). HÖSSEL, Peter [DE/DE]; Birkenweg 10, D–67105 Schifferstadt (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D–67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: PROPELLANT-GAS-FREE PUMP SPRAYS AND PUMP MOUSSES

(54) Bezeichnung: TREIBGASFREIE PUMPSPRAYS UND PUMPSCHÄUME

(57) Abstract

The invention relates to hair treatment preparations in the form of pump sprays and pump mousses which are free of propellant gas, characterised in that they contain at least one cationic polymer and at least one anionic polymer.

(57) Zusammenfassung

Haarbehandlungsmittel in Form von treibgasfreien Pumpsprays und Pumpschäumen, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein kationisches und mindestens ein anionisches Polymer enthalten.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Treibgasfreie Pumpsprays und Pumpschäume

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft treibgasfreie Pumpsprays und treibgasfreie Pumpschäume sowie treibgasfreie Leave-on-Haarbehandlungsmittel, die anionische und kationische Polymere enthalten. Aus der US 4 240 450 sind Mischungen und Verfahren zur Behandlung von Keratinmaterialien mit Polymeren bekannt. Die Mischungen enthalten ein anionisches und ein kationisches Polymer. Bei vielen der bekannten Mischungen treten dadurch Probleme auf, daß die Polymeren in den Mischungen als Feststoffe ausfallen. Dies erfordert eine spezielle Applikationsmethode. Die bekannten Mischungen sind vor allem für sogenannte "rinse-off-Produkte" vorgesehen, d.h. für Mittel, die nach dem Aufbringen wieder ausgewaschen werden, z.B. Shampoos. Als Mittel, die auf dem Haar verbleiben, sind in Spalte 51 lediglich Lotionen genannt. Treibgasfreie Mittel, die auf das Haar gesprüht werden, sind nicht offenbart. Als mögliche Polymere werden eine große Vielzahl von verschiedensten Verbindungen angeführt.

In der DE 32 17 059 C2 werden unter Druck stehende Mittel zur Anwendung an Haaren in Form eines Aerosolschaums beschrieben, wobei mit "Aerosolschaum" ein Schaum bezeichnet wird, der mit Hilfe eines konditionierten Mittels, das unter Druck steht, erhalten wird. Diese Mittel enthalten obligatorisch ein Treibmittel. Die Verwendung von Treibmitteln ist aber aus Umweltschutzgründen zu vermeiden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Haarbehandlungsmittel zur Verfügung zu stellen, die sich auch ohne Treibgas aufsprühen lassen und eine gute Verteilbarkeit auf dem Haar erlauben und selbst bei hoher Luftfeuchtigkeit eine hohe Beständigkeit der Frisur und gleichzeitig eine gute Trockenkämmbarkeit und Elastizität des Haares ermöglichen. Gleichzeitig soll sichergestellt sein, daß ein stabiler Schaum erzeugt werden kann und daß die Mittel als Leave-on-Produkte, d.h. als Mittel, die auf dem Haar verbleiben und nicht nach Anwendung wieder ausgewaschen werden, eine hohe Biegefestigkeit und geringe Klebrigkeit des Haares gewährleisten.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Haarbehandlungsmittel in Form von treibgasfreien Pumpsprays und Pumpschäumen, die mindestens ein kationisches und mindestens ein anionisches Polymer enthalten.

Mit den erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel in Form von Pumpsprays und Pumpschäumen wird überraschenderweise erreicht, daß auch ohne die Anwendung der nicht erwünschten Treibmittel sprühfähige Mittel zugänglich sind, die zu stabilen, aber lockeren und gut verteilbaren Schäumen führen, die eine gute Naß- und Trockenkämmbarkeit und Haarfestigung aufweisen und die zur Verbesserung der Biegefestigkeit des Haars ohne Auftreten von Klebrigkeit führen.

Die erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel können auch in Form von treibgasfreien und polysiloxanfreien Leave-on-Haarbehandlungsmitteln vorliegen, die in einem Lösungsmittel gelöst ein Copolymer mit Vinylpyrrolidon- und ein Copolymer mit Methacrylsäure- und Ethylacrylat-Einheiten enthalten.

Als Polymere sind eine Vielzahl von an sich z.B. aus der DE 32 17 059 bekannten Verbindungen einsetzbar.

Bevorzugt werden kationische Polymere mit einem Molekulargewicht (M_n) von 500 - 1 000 000 eingesetzt, die primäre, sekundäre, tertiäre oder/und quaternäre Amingruppen aufweisen. Als anionische Polymere werden bevorzugt Polymere mit einem Molekulargewicht (M_n) von 500 bis 1 000 000 eingesetzt, die Sulfongruppen, Carbonsäuregruppen oder Phosphorsäuregruppen enthalten.

Insbesondere werden kationische Polymere aus folgenden, in der DE 32 17 059 genannten Gruppen, eingesetzt:

1) Copolymere von Vinylpyrrolidon-dialkylaminoalkylmethacrylat oder -acrylat, welche gegebenenfalls quaternisiert sind,

2) Derivate von Zelluloseether, welche quaternäre Ammoniumgruppen umfassen, und quaternäre Zellulosederivate,

3) kationische Polysaccharide und kationische Guargummiderivate,

4) kationische Polymere, ausgewählt aus der Gruppe der Polymeren, welche Gruppen der Formel -A-Z-A-Z- (I) enthalten, worin A einen Rest mit zwei Amingruppen, vorzugsweise Piperazinyl, darstellt und Z das Symbol B oder B' bedeutet, wobei B und B', die identisch oder verschieden sind, einen linearen oder verzweigten Alkylenrest darstellt, der gegebenenfalls durch Hydroxylgruppen substituiert ist und welcher außerdem Sauerstoffatome, Stickstoffatome, Schwefelatome, ein bis drei aromatische und/oder heterozyklische Ringe umfassen kann;

Polymere der Formel $-A-Z_1-A-Z_1-$ (II), worin A die gleiche Bedeutung, wie vorstehend angegeben, hat und Z_1 das Symbol B_1 oder B'_1 bedeutet und mindestens einmal B'_1 darstellt, wobei B_1 einen linearen oder verzweigten Alkylen- oder Hydroxyalkylenrest darstellt, B'_1 einen linearen oder verzweigten Alkylenrest bedeutet, welcher gegebenenfalls durch einen oder mehrere Hydroxylreste substituiert und durch ein oder mehrere Stickstoffatome unterbrochen ist, wobei der Stickstoffatom durch eine Alkylkette substituiert ist, welche gegebenenfalls durch ein Sauerstoffatom unterbrochen ist und gegebenenfalls eine oder mehrere Hydroxylgruppen umfaßt;

Alkylierungsprodukte mit Alkyl- oder Benzylhalogeniden, Niedrigalkyl-tosylat oder -mesylat und Oxidationsprodukte der Polymeren der Formeln (I) und (II),

5) Polyamino-polyamide,

6) vernetzte Polyamino-polyamide aus der folgenden Gruppe

a) vernetzte, gegebenenfalls alkylierte Polyamino-polyamide, erhalten durch Vernetzung eines Polyamino-polyamids, hergestellt durch Polykondensation einer sauren Verbindung mit einem Polyamin, mit einem Vernetzungsmittel aus der Gruppe der Epihalohydrine, Diepoxide, Dianhydride, ungesättigten Anhydride, bis-ungesättigten Derivate, wobei das Vernetzungsmittel in mengen zwischen 0,025 und 0,35 Mol pro Amingruppe des Polyaminoamids verwendet wird;

b) vernetzte Polyamino-polyamide, erhalten durch Vernetzung eines Polyamino-polyamids, wie vorstehend definiert, mit einem Vernetzungsmittel, das aus der folgenden Gruppe ausgewählt wird:

I bis-Halohydrine, bis-Azetidinium, bis-Haloacyldiamine, Alkyl-bis-halogenide,

II Oligomere, erhalten durch Umsetzung einer Verbindung der Gruppe I oder von Epihalohydrinen, Diepoxiden, bis-ungesättigten Derivaten, mit einer diesen Verbindungen gegenüber reaktionsfähigen, bifunktionellen Verbindung,

III Quaternisationsprodukt einer Verbindung der Gruppe I und der Oligomere der Gruppe II, die tertiäre Amingruppen umfassen, welche vollständig oder teilweise

alkylierbar sind, mit einem Alkylierungsmittel, wobei die Vernetzung mit Hilfe von 0,025 bis 0,35 Mol-% Vernetzungsmittel pro Amingruppe des Polyaminoamids bewirkt wird,

c) Polyamino-polyamid-derivate, erhalten durch Kondensation eines Polyalkylen-polyamins mit einer Polycarbonsäure und anschließender Alkylierung durch bifunktionelle Agentien, vom Typ der Copolymere Adipinsäure-dialkylaminohydroxyalkyl-dialkylentriamin,

7) Polymere, die erhältlich sind durch (i) radikalisch initiierte Copolymerisation von Monomergemischen aus

(a) 1 bis 99,99 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 50 Gew.-% eines kationischen Monomeren oder quaternisierbaren Monomeren

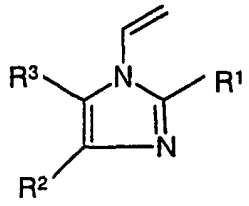
(b) 0 bis 98,99 Gew.-%, vorzugsweise 22 bis 97,98 Gew.-%, besonders bevorzugt 45 bis 97,95 Gew.-% eines wasserlöslichen Monomeren,

(c) 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 30 Gew.-% eines weiteren radikalisch copolymerisierbaren Monomeren und

(d) 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-% eines bi- oder mehrfunktionellen radikalisch copolymerisierbaren Monomeren,

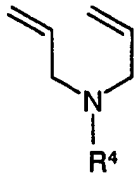
und (ii) anschließende Quaternisierung des Polymeren, sofern als Monomeres (a) ein nicht quaternisiertes Monomer eingesetzt wird.

Geeignete Monomere (a) sind die N-Vinylimidazol-Derivate der allgemeinen Formel (I), worin R^1 bis R^3 für Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl oder Phenyl steht.



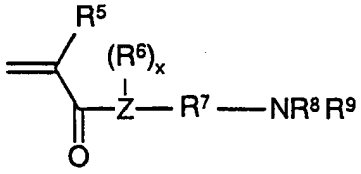
(I)

Weiterhin eignen sich Diallyamine der allgemeinen Formel (II), worin R^4 für C_1-C_{24}-Alkyl steht.



(II)

Weiterhin eignen sich N,N-Dialkylaminoalkylacrylate- und -methacrylate und N,N-Dialkylaminoalkylacrylamide und -methacrylamide der allgemeinen Formel (III),



(III)

wobei R^5, R^6 unabhängig für einen Wasserstoffatom oder einen Methylrest stehen, R^7 für ein Alkylenrest mit 1 bis 24 C-Atomen, optional substituiert durch Alkylreste und R^8, R^9 für C_1-C_{24}-Alkylreste. Z steht für ein Stickstoffatom zusammen mit x = 1 oder für ein Sauerstoffatom zusammen mit x = 0.

Die Quaternisierung des Monomeren oder eines Polymeren mit einem der genannten Quaternisierungsmittel kann nach allgemein bekannten Methoden erfolgen.

Bevorzugte Quaternierungsmittel sind: Methylchlorid, Dimethylsulfat oder Diethylsulfat.

Bevorzugte Beispiele für Monomere (a) sind 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid und -methosulfat, Dimethyldiallylammoniumchlorid sowie N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat und N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid, die durch Methylchlorid, Dimethylsulfat oder Diethylsulfat quaternisiert wurden.

Geeignete wasserlösliche Monomere (b) sind N-Vinyllactame, z.B. N-Vinylpiperidon, N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylcaprolactam, N-Vinylacetamid, N-Methyl-N-vinylacetamid, Acrylamid, Methacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, N-Vinyloxazolidon, N-Vinyltriazol, Hydroxyalkyl(meth)acrylate, z.B. Hydroxyethyl(meth)acrylat und Hydroxypropyl(meth)acrylate, oder Alkylethylengly-

kol(meth)acrylate mit 1 bis 50 Ethylenglykoleinheiten im Molekül.

Als Monomere (c) eignen sich C_1 bis C_{24}-, insbesondere C_1- bis C_{10}-Alkylester der (Meth)acrylsäure, z.B. Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)-acrylat, n-Butyl(meth)acrylat und Acrylamide wie N-tert.-Butylacrylamid oder N-tert.-Octylacrylamid. Ferner eignen sich Carbonsäurevinylester, z.B. Vinylacetat oder Vinylpropionat.

Monomere (d), die eine vernetzende Funktion besitzen, sind Verbindungen mit mindestens 2 ethylenisch ungesättigten, nichtkonjugierten Doppelbindungen im Molekül.

Geeignete Vernetzer sind zum Beispiel Acrylester, Methacrylester, Allylether oder Vinylether von mindestens zweiwertigen Alkoholen. Die OH-Gruppen der zugrundeliegenden Alkohole können dabei ganz oder teilweise verethert oder verestert sein; die Vernetzer enthalten aber mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Gruppen.

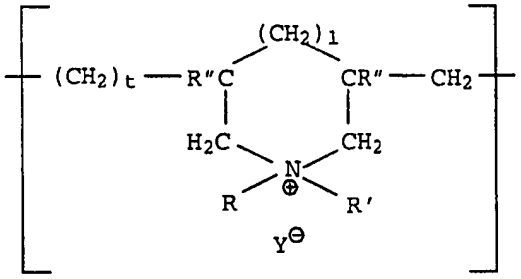
Weitere geeignete Vernetzer sind die Vinylester oder die Ester einwertiger, ungesättigter Alkohole mit ethylenisch ungesättigten C_3- bis C_6-Carbonsäuren, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure.

Weitere geeignete Vernetzer sind Ester ungesättigter Carbonsäuren mit den oben beschriebenen mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise der Ölsäure, Crotonsäure, Zimtsäure oder 10-Undecensäure.

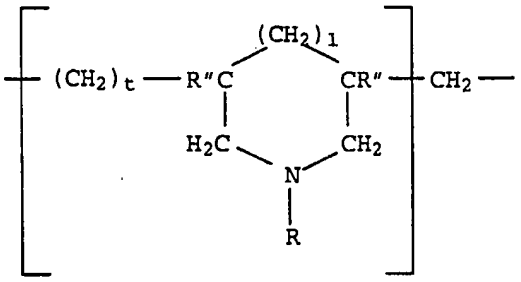
Die Monomere (a) bis (d) können jeweils einzeln oder im Gemisch mit anderen Monomeren der gleichen Gruppe eingesetzt werden.

8) Polymere, erhalten durch Umsetzung eines Polyalkylenpolyamins, welches zwei primäre Amingruppen und mindestens eine sekundäre Amingruppe umfaßt, mit einer Dicarbonsäure aus der Gruppe Diglykolsäure und gesättigte aliphatische Dicarbonsäuren mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, wobei das molare Verhältnis zwischen Polyalkylen-polyamin und Dicarbonsäure zwischen 0,8 : 1 und 1,4 : 1 liegt; das gebildete Polyamid wird mit Epichlorhydrin in einem molaren Verhältnis von Epichlorhydrin zu sekundärer Amingruppe des Polyamids von zwischen 0,5 : 1 und 1,8 : 1 umgesetzt,

9) Copolymere, welche als Hauptkettenbestandteil Einheiten entsprechend der Formel (III) oder (III') umfassen



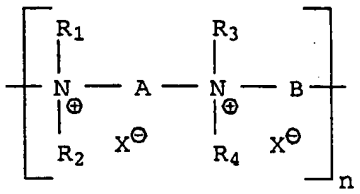
(III)



(III')

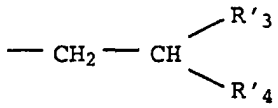
worin l und t gleich 0 oder 1 sind und l + 1 = 1, R" Wasserstoff oder Methyl bedeutet, R und R' unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, eine Hydroxyalkylgruppe, worin die Alkylgruppe vorzugsweise 1 bis 5 Kohlenstoffatome umfaßt, eine Niedrig-amidoalkylgruppe darstellt und worin R und R' zusammen mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, heterozyklische Gruppen darstellen können, wie Piperidinyl oder Morpholinyl, sowie die Copolymeren, welche Einheiten der Formel (III) oder III') und vorzugsweise von Acrylamid oder Diacetonacrylamid abgeleitete Einheiten umfassen, $Y^{\ominus}$ ein Anion darstellt, wie Bromid, Chlorid, Acetat, Borat, Zitrat, Tartrat, Bislufat, Bisulfit, Sulfat, Phosphat,

10) quaternäre Polyammoniumverbndungen der Formel

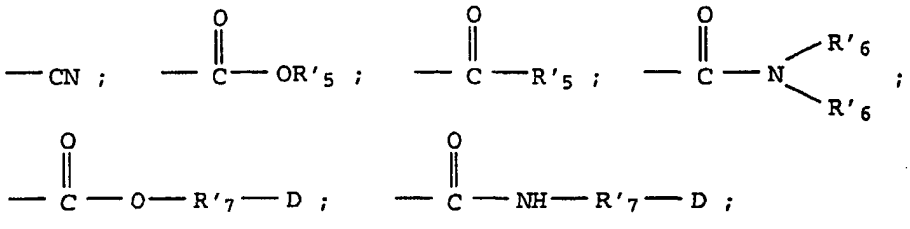


(IV)

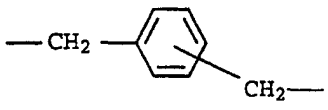
worin R_1 und R_2, R_3 und R_4, die gleich oder verschieden sind, aliphatische, alizyklische oder arylaliphatische Reste, welche maximal 20 Kohlenstoffatome enthalten, oder Niedrighydroxyaliphatische Reste darstellen, oder R_1 und R_2 und R_3 und R_4, zusammen oder getrennt, mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, heterocyclische Ringe bilden, welche gegebenenfalls ein zweites von Stickstoff verschiedenes Heteroatom enthalten, oder R_1, R_2, R_3 und R_4 die folgende Gruppe darstellen



wobei R'_3 Wasserstoff oder Niedrigalkoxyl bedeutet, R'_4 die folgenden Bedeutungen hat:

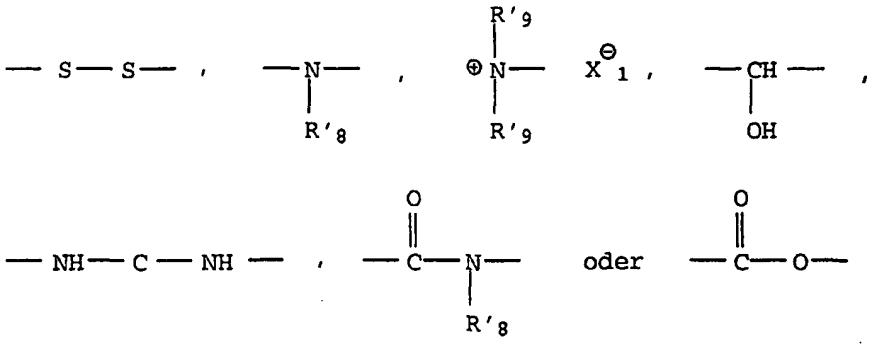


wobei R'_5 Niedrigalkyl bedeutet, R'_6 Wasserstoff oder Niedrigalkyl darstellt, R'_7 Alkylen bedeutet, D eine quaternäre Ammoniumgruppe darstellt; A und B Polymethylengruppen darstellen können, welche 2 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten und welche linear oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt sind und, eingebaut in die Hauptkette, einem oder mehrere aromatische Ringe enthalten können, wie die folgende Gruppe:



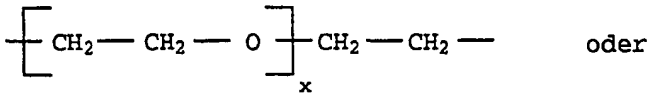
(o, n oder p)

eine oder mehrere Gruppen $-CH_2-Y-CH_2-$, wobei Y die folgenden Bedeutungen hat: O, S, SO, SO_2,

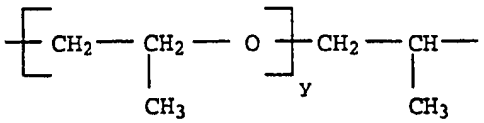


wobei $X^{\ominus}_1$ ein von einer anorganischen oder organischen Säure abgeleitetes Amin herstellt, R'_8 Wasserstoff oder Niedrigalkyl bedeutet, R'_9 Niedrigalkyl darstellt, oder A und A_1 und R_3 zusammen mit den zwei Atomen, an welche sie gebunden sind, einen Piperazinring bilden; wenn außerdem A einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylen- oder Hydroxyalkylenrest darstellt, so kann B auch die folgende Gruppe bedeuten: $-(CH_2)_n-CO-D-OC-(CH_2)_n$, worin D die folgende Bedeutung hat:

a) ein Glykolrest der Formel -O-I-O-, worin Z einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest oder eine Gruppe entsprechend der folgenden Formeln darstellt:



oder



worin x und y eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeuten, welche einen definierten und einzigen Polymerisationsgrad darstellt, oder irgendeine Zahl von 1 bis 4, welche einen mittleren Polymerisationsgrad darstellt;

b) einen bis-sekundären Diaminrest, wie ein Piperazinderivat,

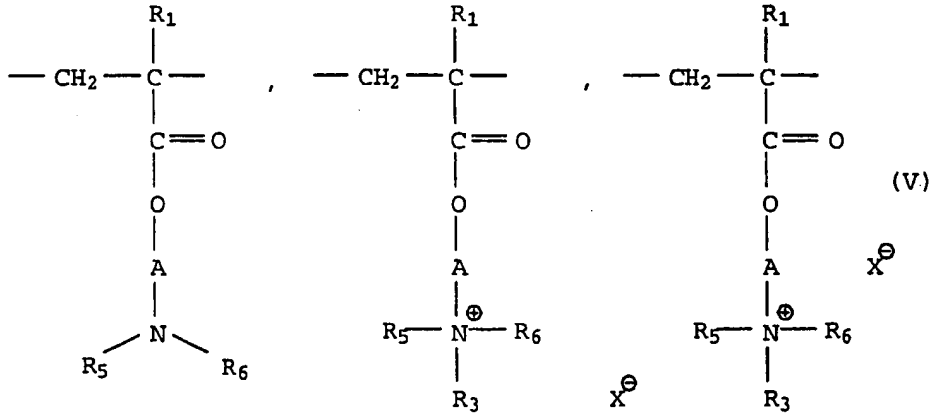
c) einen bis-primären Diaminrest der Formel: -NH-Y-NH-, worin Y einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest oder den bivalenten Rest $-CH_2-CH_2-S-S-CH_2-CH_2-$ darstellt,

d) eine von Harnstoff abgeleitete Gruppe der Formel -NH-CO-NH-;

n so gewählt wird, daß die Molekularmasse im allgemeinen zwischen 1 000 und 100 000 liegt,

X^- ein Anion darstellt,

11) Homopolymere oder Copolymere, welche von Acrylsäure oder Methacrylsäure abgeleitet sind und mindestens eine Gruppe der folgenden Formeln enthalten:



(V)

worin R_1 Wasserstoff oder CH_3 darstellt; A eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet; R_2, R_3, R_4, die identisch oder verschieden sind, eine Alkylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder eine Benzylgruppe bedeuten; R_5, R_6 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellen; X^- ein Methosulfatanion oder Halogenid darstellen,

12) quaternäre Copolymere von Vinylpyrrolidon-Vinylimidazol,

13) Polyalkylenimine,

14) Polymere, welche in der Kette Vinylpyridin- oder Vinylpyridiniumgruppen enthalten,

15) Kondensate von Polyaminen und Epichlorhydrin,

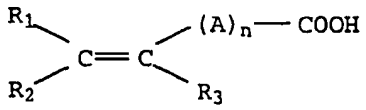
16) quaternäre Polyharnstoffverbindungen (polyureylenes),

17) Chitinderivate,

18) kationische Silikon-Polymere (polymères siliconés).

Als daß das anionische Polymere werden insbesondere Polymere aus der folgenden Gruppe ausgewählt:

- Polymere, welche von ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren der folgenden Formel abgeleitete Carboxylgruppen umfassen:



worin n eine ganze Zahl von 0 bis 10 darstellt, A eine Methylengruppe bedeutet, welche gegebenenfalls gebunden ist an das Kohlenstoffatom der ungesättigten Gruppe oder eine benachbarte Methylengruppe, wenn n größer als 1 ist, über ein Heteroatom, wie Sauerstoff, Schwefel, R_1, ein Wasserstoffatom, eine Phenyl- oder Benzylgruppe bedeutet, R_2 ein Wasserstoffatom, eine Niedrigalkylgruppe oder Carboxyl darstellt, R_3 ein Wasserstoffatom, eine Niedrigalkylgruppe, eine Gruppe $-CH_2-COOH$, Phenyl oder Benzyl darstellt,

- Polymere, welche von Sulfonsäure abgeleitete Gruppen enthalten, wie Vinylsulfon-, Styrolsulfon-, Lignosulfon- und Naphthalinsulfon(säure)-gruppen.

Dabei sind anionische Polymere aus den folgenden Gruppen besonders bevorzugt:

A) Homo- oder Copolymere von Acrylsäure oder Methacrylsäure oder deren Salze, Copolymere von Acrylsäure und Acrylamid und deren Salze; Natriumsalze von Polyhydroxycarbonsäuren,

B) Copolymere von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit einem Monoethylen-monomeren, welches gegebenenfalls mit einem Polyalkylenglykol gepfropft und gegebenenfalls verzweigt ist; Copolymere vom Typ, welche in ihrer Kette eine gegebenenfalls N-alkylierte und/oder hydroxyalkylierte Acrylamidgruppe umfassen,

C) Copolymere, welche von Crotonsäure abgeleitet sind und in ihrer Kette enthalten Vinylacetat- oder Vinylpropionatgruppen und gegebenenfalls andere Monomere, wie Allyl- oder Methallylester, Vinylether oder Vinylester von einer linearen oder verzweigten gesättigten Carbonsäure mit einer langen Kohlen-

wasserstoffkette, wobei diese Polymere gegebenenfalls gepfropft oder vernetzt sein können,

D) Polymere, die sich ableiten von Malein-, Fumar- und Itaconsäure oder -anhydrid mit Vinylestern, Vinylethern, Vinylhalogeniden, Phenylcinylderivaten, Acrylsäure und deren Estern; Copolymere von Maleinsäure, Citraconsäure-, Itaconsäureanhydriden und einem Allyl- oder Methallylester von einem -olefin, Acryl- oder Methacrylester, Acryl- oder Methacrylsäure oder Vinylpyrrolidon in ihrer Kette, wobei die Anhydridgruppen monoverestert oder monoamidiert sein können,

E) Polyacrylamide, welche Carboxylatgruppen umfassen.

Die erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel sind in Wasser, Alkoholen oder Wasser/Alkohol-Gemischen löslich und daher leicht auf das Haar aufbringbar. Insbesondere hat sich gezeigt, daß die Löslichkeit des Polymergemischs in Alkoholen trotz des anionischen bzw. kationischen Charakters der einzelnen Polymere gut ist und bei den für diese Mittel üblichen Konzentrationen der Polymere keine Ausfällungen auftreten. Damit sind die Mittel gut geeignet als VOC 55- oder VOC 80-Zusammensetzungen, d.h. als Mischungen, die Alkohole in bestimmten Mengen (55 bzw. 80 %) enthalten.

Als Alkohole sind insbesondere geeignet Monoalkohole wie C_1-C_6-Alkanole, insbesonders Ethanol oder Isopropanol, Polyalkohle wie z.B. Alkylenglykole, insbesondere Ethylenglykol sowie Glykolether und Ester mit Hydroxylgruppen.

Die erfindungsgemäßen Pumpsprays und Pumpschäume enthalten in der Regel Neutralisationsmittel, wie z.B. 2-Amino-2-methyl-1-propanol oder Triethanolamin, z.B. in einer Menge von 0,1 bis 1 Gew.-%.

Auch weitere Hilfsstoffe können den erfindungsgemäßen Mitteln beigegeben werden, wie z.B. Farbstoffe, Konservierungsstoffe, Emulgatoren, Parfüme, Elektrolyte, Viskositätsregler, Schaumstabilisatoren sowie weitere übliche Kosmetikrohstoffe.

Die erfindungsgemäßen Mittel können noch weitere Polymere enthalten, z.B. zur Verbesserung der filmbildenden Eigenschaften.

Als bevorzugte anionische Polymere werden Copolymere von ungesättigten Mono- oder dicarbonsäuren mit C_1-C_4-Alkylestern oder Methacryl- oder Acrylsäure, insbesondere Copolymere mit Methacrylsäure- und Ethylacrylat-Einheiten eingesetzt.

Als bevorzugte kationische Polymere werden Copolymere mit Vinylpyrrolidoneinheiten eingesetzt, insbesondere Copolymere mit Vinylcaprolactam und Vinylimidazoliummethylsulfat (Polyquaternium 46).

Die Polymere insgesamt sind in den erfindungsgemäßen Mischungen in einer Konzentration von 0,1 bis 12 Gew.-% enthalten, die kationischen in einer Konzentration von 0,05 bis 5, die anionischen in einer Konzentration von 0,05 bis 7 Gew.-%.

Die Erfindung betrifft weiterhin treibgasfreie und polysiloxanfreie Leave-on-Haarbehandlungsmittel, die gelöst in einem Lösungsmittel ein Copolymer mit Vinylpyrrolidoneinheiten und ein Copolymer mit Methacrylsäure- und Ethylacrylateinheiten in Kombination enthalten. Für diese Haarbehandlungsmittel gelten die oben getroffenen aussagen bezüglich der Lösungsmittel, der Stabilisatoren, der Hilfsstoffe und der Konzentrationen entsprechend.

Die Leave-on-Haarbehandlungsmittel, d.h. Mittel, die nach der Anwendung im Haar verbleiben, liegen bevorzugt als Lotionen oder Gele vor. Für diese Mittel ist die Festigkeit bei Vermeidung der Klebrigkeit von besonderer Bedeutung.

Die pH-Werte der erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel liegen bevorzugt zwischen 5 und 8, insbesondere zwischen 5 und 7.

Die mit den erfindungsgemäßen Pumpschäumen erzeugten Schäume zeichnen sich dadurch aus, daß sie zwar stabil sind, aber eine nicht zu feste Konsistenz aufweisen, d.h. bei Aufbringen auf das Haar weich sind und sich leicht verteilen lassen. Diese Eigenschaft ist für die Akzeptanz beim Verbraucher von besonderer Bedeutung.

Beispiele

Tabelle 1: Beispiele für Pumpschaumformulierungen[1)]

Rohstoff Mengenangaben in g	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7
Luvimer MAE 30 D (MAS/EA-Copolymer)	3,33 (1 % WS[2)])	3,33 (1 % WS)	3,33 (1 % WS)	3,33 (1 % WS)	3,33 (1 % WS)	3,33 (1 % WS)	3,33 (1 % WS)
2-Amino-2-methyl-1-propanol	0,26	0,35	0,26	0,35	0,35	0,26	0,26
Luviquat MS 370 (Polyquaternium-44)	1,25 (0,5 % WS)	-	-	-	-	-	-
Luviquat FC 370 (Polyquaternium-16)	-	1,25 (0,5 % WS)	-	-	-	-	-
Luviquat Hold (Polyquaternium-46)	-	-	2,50 (0,5 % WS)	-	-	-	-
Luviquat PQ 11 (Polyquaternium-11)	-	-	-	2,50 (0,5 % WS)	-	-	-

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Rohstoff Mengenangaben in g	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispi 1 7
Ucare Polymer JR 400 (Polyquaternium-10)	-	-	-	-	0,50 (0,5 % WS)	-	-
Celquat H 100 (Polyquaternium-4)	-	-	-	-	-	0,50 (0,5 % WS)	-
Jaguar C 14 S (Cationic Guar Gum)	-	-	-	-	-	-	0,50 (0,5 % WS)
Cremophor[3] A 25	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Tego-Betain[4] L7	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Cremophor[5] RH 40	0,70	0,70	0,70	0,70	-	0,70	0,70
Parfümöl Cinderella	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Konservierungsmittel K 100	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Wasser	ad 100,00 g	ad 100,00 g	ad 100,00 g	ad 100,00 g	ad 100,00 g	ad 100,00 g	ad 100,00 g

1) Pumpsystem: Fa. Aispray, Modell F2 Finger Pump Foamer

2) WS: Wirkstoffgehalt

3) C_{16-18} Fettalkoholethoxylat mit 25 Tl. EO

4) Cocamidopropyl Betain

5) Hydriertes Ricinusöl

Chemischer Aufbau der Polymere:

Luvimer 100 P bzw. Luvimer 36 D
Copolymer aus Methacrylsäure (MAS)/Ethylacrylat (EA/t-Butylacrylat (t-BA) 23 : 10 : 67

Luvimer MAE 30 D
Copolymer aus MAS/EA ca. 50 : 50

Luviquat Hold (Polyquaternium-46)
Copolymer aus Vinylcaprolactam/Vinylpyrrolidon (VP)/3-Methyl-1-vinylimidazoliummethylsulfat (QVI) 50 : 40 : 10

Luviquat MS 370 (Polyquaternium-44)
Copolymer aus VP/QVI 70 : 30

Luviquat FC 370 (Polyquaternium-16)
Copolymer aus VP/3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid 70 : 30

Luviquat PQ 11 (Polyquaternium-11)
Copolymer aus VP/mit Dimethylsulfat quaterniertem Dimethylaminoethylmethylacrylat 2 : 1

Ucare Polymer JR 400 (Polyquaternium-10)
Kationisch modifizierte Hydroxyethylcellulose, hergestellt durch Umsetzung mit Ethylenoxid und Glycidyltrimethylammoniumchlorid

Celquat HS 100 (Polyquaternium-4)
Kationisch modifizierte Hydroxyethylcellulose durch Umsetzung mit Diallyldimethylammoniumchlorid

Jaguar C 14 S
Kationisch modifizierter Guar Gummi

Cabopol 940 (Carbomer)
Vernetzte Polyacrylsäure

Tabelle 2: Beispiele für Pumpschäume mit anwendungstechnischen Prüfungen

Rohstoff Mengenangaben in g	**Beispiel 8**	**Beispiel 9 (Vergleichs-beispiel)**	**Beispiel 10 (Vergleichs-beispiel)**	**Beispiel 11 (Vergleichs-beispiel)**
Luvimer MAE 30 D (MAS/EA-Copo-lymer)	1,67 (0,5 % WS)	3,33	-	1,67 (0,5 % WS)
2-Amino-2-methyl-1-propanol	0,13	0,29	-	0,13
Luviquat Hold (Polyquater-nium-46)	2,50 (0,5 % WS)	-	5,00 (1,00 % WS)	2,50 (0,5 % WS)
Cremophor A 25	0,50	0,50	0,50	0,50
Tego-Betain L7	1,00	1,00	1,00	1,00
Cremophor RH 40	0,70	0,70	0,70	0,70
Parfümöl	0,20	0,20	0,20	0,20
Konservie-rungsmittel Euxyl K 100	0,10	0,10	0,10	0,10
Propan/Butan 25:75	-	-	-	10,00
Wasser	ad 100,00 g	ad 100,00 g	ad 100,00 g	ad 100,00 g
Anwendungs-technische Prüfungen				
Stabilität des Schaumes	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut
Biegefestig-keit	142 cN	103 cN	63 cN	142 cN
Curl Retention	50 %	39 %	35 %	50 %
Klebrigkeit	1	2	1	1
Halbseitentest am Modellkopf:				
Verteilbarkeit des Schaumes am Haar	sehr gut	sehr gut	sehr gut	mäßig
Naßkämmbarkeit	gut	schlecht	gut	gut
Festigung	sehr gut	mäßig	gut	sehr gut

Rohst ff Mengenangaben in g	Beispiel 8	Beispiel 9 (Vergleichs-beispiel)	B ispiel 10 (Vergleichs-beispi 1)	Beispiel 11 (Vergleichs-beispiel)
Trockenkämm-barkeit	sehr gut	sehr gut	mäßig	sehr gut
Griff des Haares	sehr gut	gut	gut	sehr gut

Beschreibung der Prüfmethoden:

Stabilität des Schaumes:

Die Stabilität des Schaumes wurde anhand einer tennisballgroßen Menge beurteilt. Bei den Pumpschäumen (Beispiele 8 bis 10) waren hierbei ca. acht Hübe notwendig (Pumpsystems von Fa. Airspray, Modell F2 Finger Pump Foamer).

Für die Beurteilung wurde folgende Notenskala zugrunde gelegt:

sehr gut: der Schaum bleibt nach Applikation auf die Hand länger als 2 min unverändert,

gut: der Schaum bleibt nach Applikation auf die Hand länger als 1 min unverändert,

schlecht: der Schaum bricht sofort.

A) Biegefestikeit, Curl Retention und Klebrigkeit

Biegefestigkeit

Vorbehandlung der Haarsträhnen

Haarsträhnen mit einer Länge von 20 cm und einem Gewicht von 2,2 bis 2,6 g wurden in der obengenannten Formulierung getränkt, auf Filterpapier leicht abgedrückt und über Nacht bei 20°C und 65 % rel. Feuchte getrocknet.

Die Haarsträhne wurde symmetrisch auf zwei zylindrische Rollen (Durchmesser 6 mm, Abstand der beiden Rollen 9 cm) gelegt. In der Mitte der beiden Auflagen wurde mit einer Zug-Druck-Prüfmaschine eine steigende Kraft auf die Strähne ausgeübt. Die Maximalkraft vor dem Durchknicken der behandelten Haarsträhne wird in Centi-Newton (cN) angegeben. Sie ist ein Maß für die Festigungswirkung von Polymeren an Haaren. Jede Polymerlösung wurde an 10 verschiedenen Haarsträhnen geprüft.

Bestimmung der Klebrigkeit

Die zu prüfenden Lösungen (siehe Tabelle) wurden mit einem Rakel mit 120 µm Spaltbreite auf eine Glasplatte aufgebracht. Der Naßfilm wurde bei 75 % relativer Feuchte und 20°C über Nacht in einem Klimaschrank gelagert.
Auf die mit den Lösungen beschichtete Glasplatte wurde ein Plastic-Carbon-Band (Pelikan 2060, 50 mm breit) gelegt. Mit einem Gummistempel der Shore A-Härte 60 + 5 wurde mit 250 N für 10 s belastet. Die Prüfung wurde im Klimaschrank bei 75 % rel. Feuchte durchgeführt.
In dem Maß, in dem die Lösungsoberfläche klebrig ist, bleibt die Druckfarbe des Carbon-Bandes auf dem Polymerfilm haften (Beurteilung: Noten von 0 = nicht klebrig bis 5 = sehr stark klebrig, >5: Polymerfilm wird von der Glasplatte abgerissen).

Curl Retention

Für die Bestimmung der Curl Retention wurden Haarsträhnen von 2 g Gewicht und 15,5 cm Länge und aus mittelbraunem europäischen Menschenhaar verwendet.

Bestimmungsmethode

Die Haarsträhnen wurden 1 Stunde in einer Ethanol/Wasser-Lösung (1:1) aufbewahrt, mit Wasser ausgespült und dann zweimal mit einer wäßrigen Texapon NSO-Lösung (ca. 0,5 % WS) gewaschen. Anschließend wurden die Haarsträhnen mit Wasser bei ca. 40°C ausgespült bis keine Seifenbildung mehr erkennbar war, gekämmt und in Wasser aufbewahrt.
Die feuchten Haare wurden nun dreimal in die oben beschriebenen Lösungen (siehe oben) eingetaucht, zwischendurch mit den Fingern abgestreift und zwischen Filterpapier ausgedrückt. Danach wurde das Haar um einen Teflonstab (12 mm Durchmesser) gewickelt und mit Filterpapier und Gummiring befestigt. Anschließend wurden die Haarsträhnen 90 min bei 70°C im Wärmeschrank getrocknet. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Locken abgestreift an einem eigens hierfür angefertigtem Plexiglasgestell aufgehängt und die Lockenlänge (L0) an der angebrachten Skala gemessen.
Für die Bestimmung eines Curl Retention Wertes wurden 10 Haarlocken verwendet. Die Locken wurden in eine Klimakammer mit 20°C und 75 % rel. Luftfeuchte gegeben. Ihre Längen (Lt) wurden 5 Stunden gemessen.

Die Curl Retention errechnet sich wie folgt:

$$\text{Curl Retention in \%} = \frac{L-Lt}{L-L0} * 100$$

L = Länge der Haare (15,5 cm)
L0 = Länge der Haarlocke nach dem Trocknen
Lt = Länge der Haarlocke nach Klimabehandlung

Als Curl Retention wurde der Mittelwert aus den 10 Einzelmessungen nach 5 h bei 20°C und 75 % rel. Feuchte angegeben.

B) Halbseitentest am Modellkopf

Verteilbarkeit des Schaumes an den Modellköpfen

Die Verteilbarkeit des Schaumes an Modellköpfen mit Menschenhaaren wurde von mindestens drei Personen beurteilt. Es wurde folgende Notenskala zugrunde gelegt:

sehr gut: sehr gute Verteilbarkeit; der Schaum ist weich und bricht sobald er mit den Haaren in Berührung kommt,

mäßig: der Schaum ist sehr fest, bleibt auch nach Berührung mit den Haaren stabil und läßt sich deshalb relativ schlecht einarbeiten.

Die Halbseitentests wurden im Klimaraum bei 65 % relativer Feuchte und 20°C durchgeführt.

Es werden Modellköpfe der Firma HTS mit braunem mitteleuropäischem Menschenhaar verwendet. Die Haarlänge betrug ca. 25 cm.

Vor der Behandlung mit den Haarschäumen wurden die Köpfe mit einer Lösung von 14 % Natriumlaurylethersulfat in Wasser gewaschen und gründlich mit Wasser gespült bis kein Schäumen mehr auftrat. Das überschüssige Wasser wurde mit einem Handtuch entfernt und die nassen Haare gründlich durchgekämmt.

Je eine Hälfte der nassen Haare wurde mit der Formulierung aus Beispiel 8 behandelt. Die anderen Hälften wurde mit den Formulierungen aus den Beispielen 9 und 10 (Vergleichsbeispiele behandelt.

Es wurde eine tennisballgroße Menge des Schaumes aufgetragen und gleichmäßig verteilt.

Naßkämmbarkeit

Mit separaten Kämmen wurde die Naßkämmbarkeit von mindestens drei Personen subjektiv beurteilt. Die Notenskala bestand aus den drei Wertungen sehr gut, gut und schlecht. Sehr gut und gut bedeutet, daß das Haar sich im nassen zustand deutlich besser kämmen läßt als Haar ohne Behandlung mit den jeweiligen Haarschäumen.

Festigung

Nach dem Trocknen der Haare über Nacht wurde von drei Personen die Festigung der Haare durch Drücken der Haare mit den Fingern beurteilt. Die Notenskala besteht aus den drei Wertungen sehr gut, gut und mäßig.

Trockenkämmbarkeit

Anschließend werden die Haare ausgekämmt und die Trockenkämmbarkeit bestimmt (Notenskala und Beurteilung siehe Naßkämmbarkeit).

Griff des Haares

Der Griff des Haares wurde ebenfalls von mindestens drei Personen bestimmt. Die Notenskala reicht von sehr gut (das Haar fühlt sich glatt und geschmeidig an), gut (das Haar fühlt sich ähnlich wie trockenes und unbehandeltes Haar an) und schlecht (das Haar fühlt sich unangenehm rauh und stumpf an).

Tabelle 3: Beispiele für Pumpsprays

Rohstoff Mengenangaben in g	**Beispiel 11**	**Beispiel 12**
Luvimer 36 D (MAS/t-BA/EA-Copolymer)	4,17 (1,5 % WS)	6,94 (2,5 % WS)
2-Amino-2-methyl-1-propanol	1,25	1,66
Luviquat Hold (Polyquaternium-46)	1,00 (0,2 % WS)	1,50 (0,3 % WS)
Ethanol	55,00	55,00
Parfümöl	0,10 %	0,10 %
Wasser	ad 100,00 g	ad 100,00 g

Tabelle 4: Beispiele für Haarfestigergele

Rohst ff Mengenangaben in g	Beispiel 11	Beispiel 12[3)]
Luvimer MAE 30 D (MAS/EA-Copolymer)	1,70 (0,5 % WS)	1,00 (0,3 % WS)
2-Amino-2-methyl-1-propanol	0,55	0,25
Luviquat Hold (Polyquaternium-46)	2,50 (0,5 % WS)	1,50 (0,3 % WS)
Carbopol 940 (Carbomer)	0,50	0,30
Euxyl K 100	0,10	0,10
Wasser	ad 100,00 g	ad 100,00 g

3) das Festigergel ist als Pumpspray versprühbar mit dem Ventil der Bezeichnung GMPS 38/200 + V04.1440 + V20.5 der Firma Coster

Patentansprüche

1. Haarbehandlungsmittel in Form von treibgasfreien Pumpsprays und Pumpschäumen, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein kationisches und mindestens ein anionisches Polymer enthalten.

2. Pumpsprays und Pumpschäume nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das kationische Polymer ein Copolymer mit Vinylpyrrolidoneinheiten ist.

3. Pumpsprays und Pumpschäume nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das anionische Polymer ein Copolymer mit Methacrylsäure- und Ethylacrylat-Einheiten ist.

4. Pumpsprays und Pumpschäume nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Lösungsmittel Wasser, Alkohol oder ein Wasser/Alkohol-Gemisch enthalten.

5. Treibgasfreie und polysiloxanfreie Leave-on-Haarbehandlungsmittel, die gelöst in einem Lösungsmittel ein Copolymer mit Vinylpyrrolidoneinheiten und ein Copolymer mit Methacrylsäure- und Ethylacrylat-Einheiten enthalten.

6. Leave-on-Haarbehandlungsmittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Lösungsmittel Wasser, Alkohol oder ein Wasser/Alkohol-Gemisch enthalten.

7. Leave-on-Haarbehandlungsmittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Haarbehandlungsmitteln um Lotionen oder Gele handelt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. ional Application No
PCT/EP 98/07027

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A61K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 94 02115 A (PROCTER & GAMBLE) 3 February 1994 see claims 1,3,8,11 see page 16, paragraph 2 ---	1-6
X	DE 42 39 499 A (WELLA) 26 May 1994 see claims 1,7 ---	1,2,4
P,X	FR 2 760 360 A (L'OREAL) 11 September 1998 see claims 1-7 see page 3, line 6-25 see page 5, line 23 - page 6, line 1 ---	1,3,4
X	GB 2 134 784 A (L'OREAL) 22 August 1984 see claims 1-5,22 see page 6, line 9-22 see page 7, line 45-50 --- -/--	1-7

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
28 April 1999	07/05/1999

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Peeters, J

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/07027

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 43 15 405 A (WELLA) 10 November 1994 see claims 1,6-8 see page 2, line 45 - page 3, line 25 see page 3, line 63-64	1-7

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. ..ational Application No
PCT/EP 98/07027

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9402115 A	03-02-1994	CA 2140251 A	03-02-1994
		EP 0650351 A	03-05-1995
DE 4239499 A	26-05-1994	BR 9305781 A	18-02-1997
		DE 59306744 D	17-07-1997
		WO 9412147 A	09-06-1994
		EP 0621772 A	02-11-1994
		ES 2060559 T	01-12-1994
FR 2760360 A	11-09-1998	AU 6736198 A	22-09-1998
		WO 9838969 A	11-09-1998
GB 2134784 A	22-08-1984	LU 84638 A	08-11-1984
		BE 898853 A	07-08-1984
		CA 1205748 A	10-06-1986
		CH 659388 A	30-01-1987
		DE 3404627 A	16-08-1984
		DK 57784 A	11-08-1984
		FR 2540725 A	17-08-1984
		JP 4030366 B	21-05-1992
		JP 59172413 A	29-09-1984
		NL 8400401 A	03-09-1984
		SE 8400510 A	11-08-1984
		US 4668508 A	26-05-1987
DE 4315405 A	10-11-1994	DE 59406123 D	09-07-1998
		WO 9426235 A	24-11-1994
		EP 0648105 A	19-04-1995
		ES 2070106 T	01-06-1995
		JP 7509004 T	05-10-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. .ionales Aktenzeichen
PCT/EP 98/07027

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 A61K7/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 94 02115 A (PROCTER & GAMBLE) 3. Februar 1994 siehe Ansprüche 1,3,8,11 siehe Seite 16, Absatz 2 ---	1-6
X	DE 42 39 499 A (WELLA) 26. Mai 1994 siehe Ansprüche 1,7 ---	1,2,4
P,X	FR 2 760 360 A (L'OREAL) 11. September 1998 siehe Ansprüche 1-7 siehe Seite 3, Zeile 6-25 siehe Seite 5, Zeile 23 - Seite 6, Zeile 1 ---	1,3,4
X	GB 2 134 784 A (L'OREAL) 22. August 1984 siehe Ansprüche 1-5,22 siehe Seite 6, Zeile 9-22 siehe Seite 7, Zeile 45-50 --- -/--	1-7

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
28. April 1999	07/05/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Peeters, J

1

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. ...ionales Aktenzeichen
PCT/EP 98/07027

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 43 15 405 A (WELLA) 10. November 1994 siehe Ansprüche 1,6-8 siehe Seite 2, Zeile 45 - Seite 3, Zeile 25 siehe Seite 3, Zeile 63-64	1-7

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inte .onales Aktenzeichen
PCT/EP 98/07027

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9402115 A	03-02-1994	CA 2140251 A	03-02-1994
		EP 0650351 A	03-05-1995
DE 4239499 A	26-05-1994	BR 9305781 A	18-02-1997
		DE 59306744 D	17-07-1997
		WO 9412147 A	09-06-1994
		EP 0621772 A	02-11-1994
		ES 2060559 T	01-12-1994
FR 2760360 A	11-09-1998	AU 6736198 A	22-09-1998
		WO 9838969 A	11-09-1998
GB 2134784 A	22-08-1984	LU 84638 A	08-11-1984
		BE 898853 A	07-08-1984
		CA 1205748 A	10-06-1986
		CH 659388 A	30-01-1987
		DE 3404627 A	16-08-1984
		DK 57784 A	11-08-1984
		FR 2540725 A	17-08-1984
		JP 4030366 B	21-05-1992
		JP 59172413 A	29-09-1984
		NL 8400401 A	03-09-1984
		SE 8400510 A	11-08-1984
		US 4668508 A	26-05-1987
DE 4315405 A	10-11-1994	DE 59406123 D	09-07-1998
		WO 9426235 A	24-11-1994
		EP 0648105 A	19-04-1995
		ES 2070106 T	01-06-1995
		JP 7509004 T	05-10-1995